PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

04-177713

(43) Date of publication of application: 24.06.1992

(51)Int.CI.

H01G 9/00

H01G 9/04

(21)Application number: 02-304899

(71)Applicant: MITSUI PETROCHEM IND LTD

(22)Date of filing:

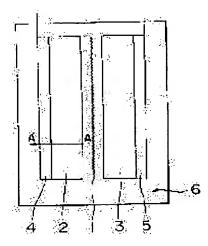
09.11.1990

(72)Inventor: KATSURA SHINRO

(54) ELECTRIC DUAL LAYER CAPACITOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To lower the inner resistance while enlarging the electrostatic capacity by a method wherein, as for an active carbon porous body, the active carbon porous body having the slender cellular structure in the thickness direction of polarizing electrode is applied. CONSTITUTION: As for an active carbon porous body, the active carbon porous body having the slender cellular structure in the thickness direction of polarizing electrodes 2, 3 is applied. At this time, the thickness direction of polarizing electrodes 2, 3 means the direction from the separator 2 side surface to the nonseparator side surface (collector 5 side) or the reverse direction thereof in the section of the polarizing electrodes 2, 3 as shown in the direction A-A' in the figure. Besides, the slenderness in the thickness direction means that, when a sheet is cut off in the thickness direction and two other perpendicular directions excluding the thickness direction so as to observe the cellular diameter, the cellular diameter to be



observed is longer than that in other two directions. Through these procedures, the title electric dual layer capacitor in low inner resistance or large electrostatic capacity can be manufactured.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

19日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

◎ 公開特許公報(A) 平4-177713

®Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

❸公開 平成4年(1992)6月24日

H 01 G 9/00 9/04 301

7924-5E 7924-5E

審査請求 未請求 請求項の数 9 (全 14 頁)

図発明の名称 電気二重層キャパシタ

②特 願 平2-304899

②出 願 平2(1990)11月9日

@発明者 桂

真 郎

山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号 三井石油化学工

業株式会社内

勿出 願 人 三井石油化学工業株式

東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

会社

個代 理 人 弁理士 佐藤 宗徳 外2名

明細音

- 1 発明の名称
 - 電気二重層キャパシタ
- 2. 特許請求の範囲
- (1) 分極性電極として樹脂発泡体を炭化 仏賦活してなる活性炭素多孔体を用いた電気二重層キャパシタにおいて、活性炭素多孔体として、分極性電極の厚さ方向に細長い細胞構造を有する活性炭素多孔体を用いたことを特徴とする電気二重層キャパシタ。
- (2) 分極性電極として樹脂発泡体を炭化 賦活してなる活性炭素多孔体を用いた電気二重層キャパシタにおいて、活性炭素多孔体として、厚さ方向に満密度が勾配している活性炭素多孔体を用いたことを特徴とする電気二重層キャパシタ。
- (3) 炭化すべき樹脂発泡体として、発泡倍率の異なる複数の樹脂発泡体を積層して原料に用いたこと特徴とする特許請求の範囲第2項記載の電気二重層キャパシタ。
- (4) セパレータ1に対向した1対の分極性電

- 極 2. 3、分極性 配極 2. 3の外側に設けられた 1 対の集配体 4. 5、及び、電解液 6 とを基本保造とする電気二重層キャパシタにおいて、分極性電極 2. 3として用いた活性炭素多孔体は樹脂発泡体を炭化、賦活してなり、かつ該活性炭素多孔体は分析の満密度は、セパレータ1 側よりも集電体 4. 5 側の方が高いことを特徴とする電気二重層キャパシタ。
- (5) 分極性電板として活性炭素多孔体を用いた電気二重層キャパシタにおいて、活性炭素多孔体として、 a. アンモニアまたはアミン系化合物から選ばれた塩基性触媒を用いて合成されたレゾール型フェノール樹脂と、 b. 有機発泡剤と、
- c. 酸硬化剤とを混合して得られるフェノール樹脂の発泡体を、炭化、賦活したものを用いることを特徴とする電気二重層キャパシタ。
- (6) 分極性電極として活性炭素多孔体を用いた電気二重層キャパシタにおいて、活性炭素多孔体として、 a. アルカリ金属系塩基性触媒を用いて合成されたレゾール型フェノール樹脂と、

b. 有機発泡剤と、 c. 酸硬化剤とを混合して得られるフェノール樹脂発泡体を、 炭化 一 関係して 活性炭素多孔体としたものを用いることを特徴と する配気二重磨キャパシタ。

(7) 括性炭素多孔体は、酸性ガスまたは酸性液で洗浄され、金属成分が除去されていることを特徴とする特許酶求の範囲第6項記載の電気二重層キャパシタ。

(8) 電解液がアルカリ金属水酸化物の水溶液 もしくはアルカリ金属塩の水溶液であることを特 徴とする特許請求の範囲第6項又は第7項記載の 電気二重層キャパシタ。

(9) アルカリ金属塩がNaClであることを 特徴とする特許簡求の範囲第8項記載の電気二重 層キャパシタ。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は電気二重層キャパシタに関する。 特に 炭素系の分板性電板を使用し、従来の鉛蓄電池 Ni-Cd電池等の二次電池等と同等の用途に使

-3-

大きく、従ってキャパシタへの充放電時に大電流を流した場合、内部発熱が大きくなるため、大容量キャパシタ用途には採用しずらい。また、のの活性炭粉を力極性観極として用いたもきくかの存在のが大きを急があるところかの存在のがあった。 単位容量があった。 は、 できないと は 機能力の 電気抵抗 ゆえに 発熱 しい う 間 題があった。 分を 歴を がない といい ない といい のの は は 機能 間の 電気抵抗 ゆえに 発熱 した は を は した 場 で き な に よ り 電 を な と に る の か の な に よ り 電 を と じる 恐れ が ある た い できるだけ 小さいことが 望まれてる。

そこで本出願人は先に特定の樹脂発泡体を炭化 賦活してなる活性炭素多孔体が内部抵抗が小さく、 かつ嵩密度が大きくとれるため分極性電極として 好適であることを見いだし特願平1-11819 1号として提案した。 本発明者らは活性炭素多孔 体につき更に鮮しく検討し、 更に性能の高い技術 用可能な大容量キャパシタに関する。

「従来の技術」

近年、電子機器のバックアップ用電源として、 長寿命で高速充放電が可能な電気二重層キャパシ タが用いられている。

従来の電気二重層キャパシタは、本発明の電気二重層キャパシタを示す第1図に従って説明すれば、非電子伝導性でイオン透過性の多孔性セパレータ1を介して一対の炭素材料2、3からなる分極性電極7、8が配置されてなり、分極性電極7、8及びセパレータ1には電解液6が含設されている、このような基本セルから構成されてなるものである。

この種の分極性電板に用いられている炭素材料 としては、 ① 括性炭粉末を結合剤で固めたもの、 あるいは、 ② 活性炭素繊維等が知られている。

しかし、 前者は天然物を原料とする点から品質が一定しないという問題があり、 さらに粉末を固めたものであるため、 活性炭粒子期の接触抵抗が

-4-

を見いだした。

本発明はこうしたことを背景に、製造が容易で 特性が良好な、特に内部抵抗の低い、あるいは節 電容量が大きい電気二重層キャパシタを提供する ことを目的とする。

[課題を解決するための手段]

本発明は前記した課題を解決するために以下のような構成とした。

すなわち本願の第1の発明は、分極性電板として樹脂発泡体を炭化し、 賦活してなる活性炭素多孔体を用いた配気二重層キャパシタにおいて、 活性炭素多孔体として、 分極性電極の厚さ方向に細段い細胞構造を有する活性炭素多孔体を用いたことを特徴とする電気二重層キャパシタとした。

本願の第2の発明は、分極性電極として樹脂発 泡体を炭化、賦活してなる活性炭素多孔体を用い た電気二重層キャパシタにおいて、活性炭素多孔 体として、厚さ方向に勘密度が勾配している活性 炭素多孔体を用いたことを特徴とする電気二重層 キャパシタとした。 本願の第3の発明は、セパレータ1に対向した 1対の分極性電極、分極性電極の外側に設けられ た1対の集電体 及び電解液とを基本構造とする 電気二重層キャパシタにおいて、分極性電極とし て用いた活性炭素多孔体は樹脂発泡体を炭化 臓 活してなり、かつ該活性炭素多孔体の満密度は、 セパレータ側よりも集電体側の方が高いことを特 徴とする電気二重層キャパシタとした。

本願の第4の発明は、分極性電極として活性炭素多孔体を用いた電気二重層キャパシタにおいて、活性炭素多孔体として、 a. アンモニアまたはアミン系化合物から遊ばれた塩基性触媒を用いて合成されたレゾール型フェノール樹脂、b. 有機発泡剤 c. 酸硬化剤とを混合して得られるフェノール樹脂の発泡体を、炭化 賦活して活性炭素多孔体としたものを用いることを特徴とする電気二重層キャパシタとした。

本願の第5の発明は、分極性電極として活性炭 案多孔体を用いた電気二重層キャパシタにおいて、 活性炭素多孔体として、 a. アルカリ金属系塩基

-7-

吸引性を向上させることをいう。

以下、本発明を更に詳しく説明する。

本発明の電気二重層キャパシタでは、いずれも 樹脂発泡体を炭化、賦活してなる活性炭素多孔体 を用いる。

{樹脂発泡体}

特に第5の発明で用いる活性炭素多孔体は、酸性ガスまたは酸性液で洗浄され、金属成分が除去されていると好ましい。

また第5の発明で用いる電解液としては、アルカリ金属水酸化物の水溶液 もしくはアルカリ金属塩の水溶液が用いられると好ましい。

なお、本明細費中で、「賦活」とは単位質量当 りの比表面積を増加させることをいう。

また、「細胞構造」とは、樹脂内に分散された 発泡剤を、気化または分散させることにより、樹 脂内に細胞状の空孔を無数に形成せしめた多孔構 造をいう。 細胞とはその空孔をいう。

「活性化」とは炭素多孔体を更に多孔質化して 比表面積を増加させ、 電解液に浸渍させた際の電 解液との接触可能面積を増加させ、 電解イオンの

-8-

プレポリマーとなるレゾール型フェノール樹脂は、公知の方法に従って、フェノール類とアルデヒド類とをアルカリ触媒の存在下で反応させることにより得られる。フェノール類としては、具体的にはフェノール、クレゾール、キシレノール、及びレゾルシン等が用いられる。アルデヒド及び、フルフラール等が用いられる。

アルカリ触媒としては、具体的には例えば LiOH、KOH、NaOHなどのアルカリ金属 系塩基性触媒 あるいは、NHa、NHaOH、あ るいはエタノールアミン、エチレンジアミン、ト リエチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルア ミン、ジエタノールアミン、ヘキサメチルテトラ ミン等のアミン系アルカリ触媒などを挙げること ができる。

ただし、このような塩悲性触媒の中でも、特に第4の発明が示すように、通常はアンモニアまたはアミン系化合物の中から選ばれた塩洗性触媒が最も好ましい。

アルカリ触媒としてアンモニアまたはアミン系化合物の中から選ばれた塩基性触媒を使用する場合、仮にアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属成分が含有されていたとしても、その含有最は塩基性触媒全重量中、最大でも1%、好ましくは1000ppm以下が望ましい。

次いで本発明者は、アルカリ金属、およびアルカリ土類金属の少ない活性炭素多孔体を容易に得る方法を検討した結果、活性炭素多孔体中に含まれる金属成分は原料のレゾール型フェノール樹脂の合成時に用いる触媒に起因することをつきとめた。 そこで、本発明者は、レゾール合成用触媒と

-11-

極としての性能が最も優れるため、 好ましい。

なお、塩基性触媒として、アルカリ土類金属化合物を用いると、 キャパシタの能力を低下させることがあり、 好ましくない。

第5の発明では活性炭素多孔体の原料に、アルカリ金属化合物を触媒としたフェノール樹脂発泡体を用いる。 触媒に用いたアルカリ金属化合物は次の炭化工程でも飛散せず、 そのまま数%の水準で炭素多孔体中に残存する。

本発明者らはアルカリ金属を含有する炭素多孔体をはアルカリ金属を含有しない炭素多孔体を賦活したところ、アルカリ金属を含有する炭素多孔体の方が、より低温かつ短時間で比表面積の高い活性炭素多孔体が得られ、しかも平均細孔径が大きくなるため、キャパシタの分極性電極として用いた場合、より静電容量の高い材料となりうるで開いたした。といいたした。 電解 ととしてアルカリ金属水酸化物の水溶液を用いた場合には、分極性電極に残留する金属成分が電解液の作用を阻害しないことも見いだされた。

してアンモニアまたはアミン系化合物から遺ばれた塩基性触媒を用いることにより、 容易に、 上記 したアルカリ金属、 アルカリ土類金属金属合有量 が共に低い活性炭素多孔体を得られることを見い だした。

一方、 そうはいっても、 電気二重層で用いる 解液が、 例えば Na Cl 水溶液のようなアルカリ 金属塩の水溶液、 あるいは Na O H のようなアル カリ金属水酸化物の水溶液であるような場合には、 事間が大きく異なるということも分かった。

この場合には、第5の発明が示すように、アルカリ金属系化合物の中から選ばれた塩基性触媒を用いて合成したレゾール型フェノール樹脂を炭化、
賦活して得た活性炭素多孔体を、分極性電極として用いた方が好ましい。

こうした場合に用いるアルカリ金属系の塩悲性触媒としては、例えば具体的にはしiOH、KOH、NaOH等を挙げることができる。 これらのうちでもKOHを合成触媒に用いると、 樹脂発泡体から製造された活性炭素多孔体の分極性電

-12-

触媒にアルカリ金属系塩基性触媒を用いると、 レゾール型フェノール樹脂ブレポリマー中にアルカリ金属が残留し、それが賦活工程で再度触媒と して作用すると考えられる。一般に活性炭の賦活 に塩化亜鉛等の金属化合物を添加すると賦活が促 進されることが知られているが、塩化亜鉛等を外 部から浸渍しようとすると、内部と表面で賦活促 進効果が異なるという問題がある。

また、 嵩密度が 0. 3 g / c m * を超える高密度のフェノール樹脂発泡体を賦活する場合、 内部の方が外部より賦活が進行せず、 内部の方で比妥面積が不足した活性炭素多孔体しか得られない 結果 分極性の 電極の静電容量が低くなるという問題があった。 ところが、 アルカリ金属化合物を含む樹脂発泡体を賦活すると内部までより均一に賦活されることが分かった。

本発明ではレゾール型フェノール樹脂の合成触 媒をそのまま賦活促進剤として用いるため、例え ば塩化亜鉛等を外部から供給するというような余 分な工程がいらず、かつ触媒が炭素多孔体中に均 ーに分散しているため、 賦活がより均一にかつ効果的に進むものと推定される。

上記のようなアルカリ触媒を用いて合成されたレゾール型フェノール樹脂プンポリマーから、フェノール樹脂発泡体を得るための発泡剤としては、従来公知の種々の分解型発泡剤または蒸発型発泡剤を用いることができる。そのうちでも蒸発型発泡は、具体的には例えば、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘブタン等のパラフィン系炭化水素類、メタノール、エタノール、ブタノール等のアルコール類、フロン123b等のハロゲン化炭化水素、オーテル及びこれらの混合物などを挙げることができる。

レゾール型フェノール樹脂等のプレポリマーを 発泡硬化させるために、発泡剤とともに酸硬化剤 が用いられる。この酸硬化剤としては従来より公 知の酸硬化剤がプレポリマーの種類に応じて選択 されて使用されればよい。 ブレポリマーがレゾー ル型フェノール樹脂の場合には、具体的には、硫

-15-

んでいるとともに、あるいは、必ずしも細長い細胞が同じ方向に並ばなくとも、多数の細胞を含み厚さ方向に満密度が徐々に勾配している場合も、第2、 第3の発明が示しているように特に好ましい。

厚さ方向に活性炭素多孔体の嵩密度を勾配させるためには、その原料である樹脂発泡体も、炭化前から予め厚さ方向に嵩密度を徐々に増加 あるいは減少させておくとよい。

高密度が厚さ方向に異なる樹脂発泡体を得る方法としては、前記した発泡工程において、厚さ方向に発泡倍率が異なるように調節する方法を採用することが好ましい。このように発泡倍率を厚さ方向に変えることにより樹脂発泡体の細胞径が厚さ方向で異なってくる。

厚さ方向に発泡倍率を変える方法とは、例えば 金型を用いる場合は、上部と下部の金型の温度に 差を設ける方法が挙げられる。 そのほかにも、 2 重コンペアーを用いる場合には、上部コンペアー と下部コンペアーの温度に差を設けるという方法 酸、 燐酸、 塩酸、 ほう酸等の無機酸、 フェノール スルホン酸、 トルエンスルホン酸、 クレゾールス ルホン酸等の有機酸が使用される。

樹脂発泡体は、例えば上記したレゾール型フェノール樹脂プレポリマーに、発泡剤、酸硬化剤そして必要に応じて更に整泡剤や光塩剤等を一挙にもしくは逐時に撹拌混合し、得られたクリーム状物を、例えば保温された金型、木型もしくはダンボール内、あるいは2重帯状コンペアー上に供給して発泡、硬化させ、必要に応じて切断することによって得ることが出来る。

金型内のクリーム状物の発泡は徐々に行っていくとよい。 このようにすると発泡体には細長い細胞が生じ、 しかもそれらが同じ方向に並ぶため、後述の加工により、 内部抵抗(電解液と分極性電極が極との間の界面の電気抵抗)の低い分極性電極が得られ、 第1の発明が示しているように特に好ましい。

本発明で分極性 観極として使用する活性炭素多 孔体は、このように、細長い細胞が同じ方向に並

-16-

{炭化方法}

すなわち、滅圧下または、Arガス、Heガス、 Nzガス、COガス、ハロゲンガス、アンモニア ガス、 H 。 ガス、 及びこれらの混合ガス等の中で、 好ましくは500℃~1200℃、 特に600℃ ~900℃の温度で焼成する。 このようにすると 発泡体は炭素化され、 炭素多孔体が得られる。 焼 成時の昇温速度には特に制限はないものの、 一般 に樹脂の分解が開始される200℃~600℃付 近にかけては徐々に行うことが好ましい。

{赋活方法}

本発明で分極性電板に用いる活性炭素多孔体は 前記の方法で得られた発泡体炭化物を酸化性ガス の存在下で加熱しながら賦活処理して得られる。 処理温度は通常800℃~1200℃で行う。 処 理温度が低すぎると賦活が充分に進行せず、 比表 面積の小さなものしか得られない。 一方、 処理温 度が高すぎると、 発泡体炭化物に亀裂が入りやす くなって好ましくない。

本発明でいう酸化性ガスとは、酸素含有気体 例えば、水蒸気、二酸化炭素、空気、酸素等を含 うが、これらは通常操作しやすいように、不活性 ガス、例えば燃焼ガス、N2 ガス等との混合気体

-19-

ってる。

また、本発明で使用する活性炭素多孔体の炭素含有量は好ましくは85~95重量%の範囲にある。 炭素含有量が板端に小さくなると電気比抵抗が高くなり、 本発明の目的から外れる。 一方、 炭菜含有量が極端に高くなり過ぎると、 活性炭素多孔体の官能基が小さくなるためか、 静電容量も悪くなる。

炭素多孔体の細胞構造の形状は、第1の発明の 場合、分極性電極の厚さ方向に細長い形状を持つ。

第1の発明における分核性電極の厚さ方向とは、第1図にA→A・で示したように分極性電極の断面において、セパレート1の側の面からから非セパレート個の而への方向(第1図では集電体側)、あるいはそれと逆向きの方向をいう。

また、厚さ方向に細長いとは、厚さ方向とそれ

として用いる。 酸化性ガスへの裂解時間は酸化性ガスの濃度、 処理温度によって左右されるが、 日安としては、 発泡体炭化物の形状が損なわれない 範囲とすることが必要である。

【本発明で用いる活性炭素多孔体の特質】

本発明で分極性電極のとして用いることのできる活性炭素多孔体は、 嵩密度が 0. 05~0. 7 g/c m³、 好ましくは 0. 1~0. 6 g/c m³、 更に好ましくは 0. 3~0. 5 g/c m³ の範囲にあるとよい。この範囲の嵩密度を有する活性炭素多孔体は強度が高く、 自立性があり、 組立加工時に破損する恐れが少なく、 かつ内部抵抗が小さい。 更に嵩密度が大きいと単位容積当りの静電容 母を高くできる。 しかし、 嵩密度があまり高くなりすぎると、 炭化 一 賦活時に 色裂を生じやすくかつ 多孔体内部が 賦活されにくくなる。

また、本発明で用いることのできる活性炭素多 孔体は比較面積が500m²/g 以上であるとよい。 比表面積が小さすぎると、 単位重量当りの都 既容量が小さくなり本発明の目的に合致しなくな

-20-

以外の90度直角の2方向に板を切断して細胞径を電子顕微鏡で観察した場合、 観察される細胞の直径が他の2方向より長いことを意味する。 なお、本発明でいう細胞が厚さ方向に細長いとは、 活性 炭素多孔体中の多数の細胞の方向が 統計的に見て厚さ方向に細長ければよく、 少量の細胞が本発明の限定した方向に向いていなくてもいっこうに きし支えない。

本発明においては、第2図に示したように、細胞11の長軸の長さを a、 短軸を b とした場合、a / b は 1. 5 ~ 10、とくに 2 ~ 4 の範囲にあることが好ましい。

第2の発明で分極性電極として使用する活性炭素多孔体では、厚さ方向に満密度が勾配している。なお、好ましくは、厚さ方向に細胞径が徐々に増加または減少していることで満密度が勾配しているとよい。このような微細構造を有する活性炭素多孔体の場合、満密度の高い方の面を集電体と接着。密着に優れ、満密度の高い方の面を集電体と接着させると内部抵抗(集電体-分極性電極間

の界面の電気抵抗)が小さくなってよい。 しかも、もう一方の嵩密度の低い方の面はより速やかに電解液を含浸しやすくなり、 電気二重層キャパシタの製造工程の含理化が図れるという効果も得られる。 また、 光放電時の電解液中のイオンの出入りも迅速化し、 静電容量も増加して好ましい。

{洗浴}

-23-

ともできる。

(電解液)

本発明の電気二重層キャパシタでは、上記のような分極性電極を電解液に浸漬する。

第1~第5までの発明で用いることの出来る電 解液としては、例えば無機または有機の酸、アル カリ、あるいはこれらの塩の水溶液 例えば HCI, H2SO4, H2PO4, KOH, N2OH, LiOH、KC1、NaCl等の水溶液を用いる ことができる。 非水溶液としては、 プロピレンカ ーポネート、 γープチルラクトン、 1. 2ージメ トキエタン、 ジメチルスルフォキシド、 ジメチル ホルムアミド、アセトニトリル、テトラヒドロフ ラン等の有機溶媒にCIOご、 BFご、 PFご、 As For、AIClar、CFa、SOar 等の金属 塩、アルキルアンモニウム塩からなる電解液 例 えばホウフッ化リチウム、テトラメチルアンモニ ウムパークロレート、 テトラブチルアルミニウム 4フッ化ほう酸塩、テトラシアノエチルアンモニ ウムパークロレート、 トリフロロメタンスルホン

ぐには、得られた活性炭素多孔体を酸性ガスあるいは、酸性液で洗涤 さらに水洗すればよい。酸性液とは具体的には塩酸 硫酸 燐酸 硝酸 亜 燐酸、亜硝酸等の水溶液 またはアルコール液等 をいう。

(銀缸体)

-24-

. 酸テトラアルキルアンモニウム等を数モル含有させた
世
た
能解液を使用することができる。

ただし、第5の発明のように、アルカリ金属系 塩基性触媒を用いてブレポリマーを合成し、発泡 炭化、賦活した活性炭素多孔体を分極性電極とし た場合、特に好適な電解液はアルカリ金属水酸化 物、もしくはアルカリ金属塩の水溶液である。こ れらの電解液の場合、活性炭素多孔体中に残存す るアルカリ金属がそのまま電解質として作用する ため、他の電解液を用いた場合に比べ、大きい酢 種容量が得られる。

これらの電解液では、他の物質を分極性電極とした場合に比べ、大きい静電容量が得られる。

本発明の電気二重層キャパシクに用いることのできるセパレータとしては、電子伝導性が低く、かつイオン透過性を示すものであればどのようなものでも使用可能である。 具体的には、 ブラスチックの多孔フィルム、 あるいは、 不織布、 紙等が使用される。 セパレータは、 内部抵抗を減少する

目的からは、 できるだけ薄く、 かつ電解液中に浮 遊する炭素粒子による短絡を防ぐ目的からは、 孔 径が小さいことが頷ましい。

{電気二重層キャパシタ}

特にその中でも、第3の発明のように、分極性電極2.3として用いる活性炭素多孔体は樹脂発泡体を炭化、賦活してなり、 該活性炭素多孔体の高密度は、 セパレータ側よりも楽配体側の方が高くなっていると内部抵抗(楽配体4.5と分極性電極2.3との間の界面電気抵抗)が小さくなり好ましい。

-27-

従ってその異方性によって電解液の含浸性に低れ、 内部抵抗の低い静電容量の大きい電気二重層キャ パシタが得られる。

第3の発明の特徴は、活性炭素多孔体の満密度の低い、即ち細胞径の大きい面をセパレータ側に、 高密度の高い、即ち細胞径が小さくかつ強度に優れた面を集電体側にすることにより、 キャパシタ製造時の電解液の含浸性に優れ、 製造工程の合理化が図られ、 かつ集電体側の高密度が高いことから、 集電体との接着作業、 あるいは活性炭素多孔体上への集電体の積層作業が容易にできるという利息を有する。

第1の発明では、用いる活性炭素多孔体中のアルカリ金属、及びアルカリ土類金属の含有量が少ない。 従って、 そのような活性炭素多孔体を用いた電気二重層キャパシタは、 金属含有量が少ない分、 同一重量、 同一容積において静電容量が優れ、かつ自己放電が少ないという効果を有する。

第5の発明では、活性炭素多孔体の原料としてアルカリ金属化合物を含有しているフェノール樹

(操作)

本発明の電気二重層キャパシタは、一対の災電体の内の一方を正極 他方を負極にして所定電圧を印加して光電するればよい。

[発明の効果]

本発明は上記のような構造でなるから、 いずれ も製造が容易で特性が良好な、 特に内部抵抗の低い、 あるいは静電容量が大きい電気二重層キャパ シタが得られる。

さらにその他にも群述すれば、第1の発明の特徴は、活性炭素多孔体として細胞構造に異方性のあるものを用い、その異方性を利用して、細胞の段軸を分極性電極の厚さ方向に並べた結果、分極性電極の内部抵抗を低下しうるのみならず、 電解液合浸が容易になったという効果が得られる。 にある。 従って、 電気二重層キャパシタの能力を にある。 従って、 電気二重層キャパシタの能力を ったという効果が得られる。

第2の発明の特徴は、分極性電極として尚密度 が厚さ方向に異なる活性炭素多孔体を用いている。

-28-

脂発泡体を用いたことにより、 内部まで比衷値積 が高く、 従って、 この活性炭素多孔体を用いて酢 電容量の高いキャパシタを製造することができる。

アルカリ金属化合物はレゾール型フェノール樹脂の合成触媒に含まれているため、なんら特別の処理を要せず、かつ樹脂発泡体中に均一に分散していることから、より低温で、かつ短時間で賦活工程を終えることができる。 電解液としてアルカリ金属水酸化物 もしくはアルカリ金属塩水溶液を用いた場合には電解液の作用を阻害せず、優れた静電容量が得られる。

[実施例]

以下実施例 及び比較例により本発明を具体的 に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限 りこれらの実施例になんら制約されるものではない。

<実施例1>

(活性炭素多孔体の製造)

レゾール型フェノール樹脂 (以下、「レゾール」 と記載する) 100 重量部 硬化剤としてパラト ルエンスルホン酸 1 0 重量部 および発泡剤としてジクロロトリフロロエタン 0. 5 重量部とでなるレゾール混合体を高速ミキサーで充分に撹拌 混合した。

高速ミキサーで充分に批拌したその混合物を30度に温度調節された金型内に注入し、次に設金型を80℃に温度調節されたエアーオーブン内に入れ、30分加熱して発泡させ、外径寸法が縦30cm×横30cm×厚さ6cm、高密度が0.52g/cm。のフェノール樹脂発泡体板を得た。この発泡体の細胞径は厚さ方向に60μ、横方向に25μであった。

この板を厚さ方向に5分割して、厚さを1cm とした後、マッフル炉に入れ窒素雰囲気下、昇温 速度60℃/時間で800℃まで昇温した後、同 温度でN2ガス/水蒸気の混合モル比が 0.8/0.2である混合ガスを流して60分間 賦活処理を行った。

以上の方法で、外径寸法が縦 2 5 c m × 横 2 5 c m × 厚 さ 0. 8 c m、 嵩密度 0. 4 1

-31-

ルアンモニウムパークロレートを電解質として含むプロピレンカーボネート電解液を充分に注入後、ケースを1Torrの減圧下に5分間放置して電解液を活性炭素多孔体に含浸させた。

以上の方法で第1の発明の1実施例であるキャ
パシタを得た。

(性能試験)

以上の方法で得たキャパシタの静電容量と内部 抵抗とを測定した。

結果を表1に示す。

(電解液含浸率)

電解液含浸率を測定した。電解液含浸率は 100%だった。

<実施例2>

実施例 1 において減圧下での放置時間を 1 0 分間とする以外は実施例 1 と同様に行った。 結果を表 1 に併記する。

<比較例I>

実施例 1 に準じ、外径寸法が艇 3 0 c m×積3 0 c m×厚さ 6 c m、 嵩密度が 0. 5 2

g/cm³、比表面积1150m²/g、 細胞和当径が厚さ方向に20μ、 縦横方向に17μの活性 炭素多孔板を得た。

(分極性電極の製造)

上記方法で得た活性炭素多孔体の板から鍋で縦8cm×槽4cm×厚さ0.8cmの板2枚を切削した。 数活性炭素多孔板 (分極性電極) の片面にアルミニウムをプラズマ溶射し、厚さ80μのアルミニウム皮膜からなる集電体を形成させた。その後集電体の端部にアルミニウムのリード線を取り付けた。 以上の方法で厚さ方向に細胞径の長い分極性電極に集電体を形成させた電極を得た。(キャパシタの製造)

ポリプロピレン製ケース内の中央部に厚さ50μの微孔を有するポリプロピレンシート (商品名ジュラガード)をセパレートとして設置し、その両側に上記方法で得た一対の分極性電極を集電体が外側にくるように設置し、分極性電極とセパレータとをゴム環状体で固着した。

次に該ケース内に1M/リットルのテトラエチ

-32-

g/cm3のフェノール樹脂発泡体板を得た。 この 発泡体の細胞径は厚さ方向に 6 0 μ、 横方向に 2 5 μ であった。

フェノール樹脂発泡体の板を厚さ方向に分割する代わりに横方向に分割することにより、30cm×6cm×1cmの板を切削し、この板を実施例1と同様に炭化・賦活処理を施すことにより、経25cm×横5cm×厚さ0.8cm、満密度0.41g/cm、比表面積1500m²/g、細胞相当径が梃方向に20μ、横方向に50μ、厚さ方向には横方向より短い20μの活性炭素多孔体板を得た。

この活性炭素多孔体を用いる以外は実施例1と 同様にし、第1の発明に対する1比較例である電 気二重層キャパシタを製造した。

性能評価結果を表しに示す。

<比較例2>

比較例1において減圧下での放置時間を10分間とする以外は比較例1と同様に行った。

結果を表しに示す。

表 1

1 79	实施例 1	実施约2	比较例 1	比似约2
湖王下沙岱時間(分)	5	10	5	10
和解液含浸率(%)	100	100	9 2	100
神電容量(F/g)	3 8	3 8	10	19
内部抵抗 (Ω)	1. 9	1. 9	2. 7	2. 5

上記の結果から、 分極性電極において厚さ方向 に細胞径の長い活性炭素多孔体を用いた場合、 それ以外の方向に細胞の方向性を有する活性炭素多 孔体を用いた場合に比べ、 容量を変えずに内部抵 抗を大幅に改善できることが分かった。

従って、第1の発明の電気二重層コンデンサは、 大電流を流したときの発熱を低くでき、キャパシ クの安全性が高くなる。また、上記特定方向に方 向性のある細胞構造を有する活性炭素多孔体を用

-35-

下部表面から厚さ3mmまでの平均嵩密度が0. 58g/cm³、平均細胞径30μのフェノール樹脂発泡体の板を得た。

この板をマッフル炉に入れて登業雰囲気下、 昇温速度 6 0 ℃/時間で 8 0 0 ℃まで昇温後、 同温度で N 2 ガス / 水 蒸気の混合モル比が

0. 8 / 0. 2 である混合ガスを流して 4 0 分間 賦活処理を行った。

以上の方法で外径寸法が縦8cm×横6.5 cm×厚さ0.8cm、平均誘密度0.43 g/cm³、上面から厚さ3mmの平均嵩密度が 0.37g/cm³、平均細胞径40μで、下部表面から厚さ3mmまでの平均嵩密度が0.52 g/cm3、平均細胞径25μ、比表面積1200 m2/gの活性炭多孔板を得た。

(分極性電極)

上配の方法で得た活性炭素多孔体の板から縦8 cm×横2cm×厚さ0.8cmの大きさの板を 切削した。

(キャパシタの製造)

いることにより、 電解液の含没が容易になり、 製造時間を短縮できるため、 価格低減を図ることも 出来る等、 工業上極めて有用なものであることも 分かった。

<実施例3>

(活性炭素多孔体の製造)

実施例1と同様の割合で調製したレゾールの混合体を実施例1と同様の方法で撹拌、混合した。

次いで、充分に撹拌して得られた混合物を二重コンペアーベルト上に供給し、ベルト間で発泡で化させた。コンペアーベルトの下ベルトは、第1ゾーンで45℃、第2ゾーンで50℃、第2ゾーンで70℃になるように温度調節した。上下ベルトコンペアーの間隔は1.0cm、間口は20cm、ベルトの長さは200cmであり、10cm/分の速度で移動させた。

以上の方法で長さが10cm、幅8cm、厚さ 1. 0cm、上部表面から厚さ3mmまでの平均 満密度が0.39g/cm³、平均細胞径50μで、

-36-

このようにして得た分極性電極を用い、 集電体として黒鉛板を一対の分極性電極の外側に面接触させる以外は、 実施例 1 に準じて第 2. 第 3 の発明の 1 実施例である電気二重層キャパシタを製造した。

(性能試験)

以上の方法で得たキャパシタの静電容量と内部 抵抗とを測定した。

結果を表2に示す。

<実施例4>

実施例3において減圧下での放置時間を10分間とする以外は実施例3と同様に行った。

結果を表2に示す。

<実施例5>

実施例 3 のフェノール樹脂発泡体の製造において、ジクロロトリフロロエタンの配合量を 0.5 重量部から 0.7 重量部に変える以外は実施例 3 と同様にして、平均嵩密度が 0.3 8 g/c m³、上面から厚さ 3 m m までの平均嵩密度が 0.3 1 g/c m³、平均細胞径が 5 0 μ で、下部表面から

厚さ3 m m までの平均高密度が0. 4 5 g / c m
・、平均細胞径が3 0 μ の活性炭素多孔体を得た。
この活性炭素多孔体を分極性電板に用いる以外は、実施例1と同様に行った。

結果を表えに示す。

< 比較例3>

実施例 3 において、 二重コンペアーベルトの温度を上下とも第 1 ゾーンを 4 0 ℃に、 第 2 ゾーン 7 0 ℃に 設定する以外は実施例 3 と同様に行い、 平均 高密度が 0. 4 1 g / c m 3、 平均 細胞径が 3 5 μ、 下部 表面から厚さ 3 m m までの 平均 満密度も同様に 0. 4 1 g / c m 3、 平均 細胞径が 3 5 μの活性 炭素多孔体板を 得た。 この 板を 分極性 電極に 用いる 以外は 実施 例 3 と同様に し、 第 2、 第 3 の 発明に対する 1 比較 例である 配気 二重層 キャパシタを 製造した。

結果を表2に示す。

<比較例4>

比較例3において減圧下での放置時間を10分

-39-

量が大きく、 かつ内部抵抗の小さい 配気二重層 キャパシタとなることが分かった。

<実施例6>

フェノール 1 3 0 0 g、 3 7 % ホルムアルデヒド 1 7 0 0 g およびトリエチルアミン 3 0 g を 反応容器に 投入し、 撹拌下に 3 0 分で 1 0 0 ℃ に昇温し、 次いで 1 0 0 ℃ で 4 5 分保持した。 得られた反応生成物を 6 0 ℃ に降温後、 減圧脱水することにより、 2 0 ℃ での 粘度 3 0 0 0 c p s、 固形分 7 0 % のレゾール (A) を 舞製した。

次に、酸レゾール100重量部に、硬化剤としてパラトルエンスルホン酸10重量部 および発泡剤としてジクロロトリフロロエタン0. 5重量部とを高速ミキサーで充分に撹拌 混合した。 得られた混合物を30℃に温度調節された金型内に注入し、次に設金型を80℃に温度調節されたエアーオーブン内に入れ、30分加熱して発泡させ、外径寸法が縦30cm×横30cm×厚さ6cm、満密度が0. 52g/cm'のフェノール樹脂発泡体板を得た。

間とする以外は比較例3と同様に行った。 結果を裝2に示す。

表 2

159		尖旋例 3	実施例 4	尖流网5	上數約3	上於例 4
分板性	セパレート個	0.37	0.37	0, 3ι	0.41	0. 41
和板の 高密度	反納啊	0. 52	0. 52	0. 45	0.41	0.41
g/cm²	4(45)	0, 43	0.43	0.38	0. 41	0.41
被王下	如四州間(分)	5	10	5	5	10
你 死容	記 (F/g)	3 7	3 7	39	2 3	30
内部域	炕 (Ω)	2. 1	2. 1	2. 1	3. 1	2. 6

-40-

この板を厚さ方向に5分割して、厚さを1cm とした後、マッフル炉に入れ窒素雰囲気下、昇温 速度60℃/時間で800℃まで昇温した後、同 温度で N_2 ガス/水蒸気の混合モル比が

0. 8 / 0. 2 である混合ガスを流して 4 0 分間 賦活処理を行った。

以上の方法で、外径寸法が縦 2 5 c m × 横 2 5 c m × 模 2 5 c m × d 2 5 c m × d 2 5 c m × d 2 5 c m × d 2 5 c m × d 2 5 c m × d 2 5 c m × d 2 5 c m × d 2 5 c m × d 2 5 c m × d 2 5 c m × d 2 5 c m × d 2 5 c m × d 2 5 c m × d 2 5 c m × d 2

g/cm³、 比表面積 1 2 0 0 m²/gの活性炭素 多孔板を得た。

この活性炭素多孔体の金属含有 配は 6 8 0 p p m であり、 その主成分は A l であった。

(分極性電極の製造)

このようにして得た活性炭素多孔体から、実施例1に単じ集電体を形成した分極性電極を製造した

(キャパシクの製造)

このようにして得た分優性電優を用い、実施例 1 に準じて第4発明の1実施例である電気二重層 キャパシタを製造した。

(性能試験)

以上の方法で得たキャパシタの静電容量 Ca (F)、 3 V - 2 時間充電後 5 0 ℃で 1 0 0 0 h r 放置後の静電容量 Cb (F) と初期静電容量 Caとから

C d (%) = (Ca-Cb) / Ca×100で計 算される自己放電率 C d (%) を測定した。

結果を表るに示す。

<実施例7>

トリエチルアミンの代わりに水酸化アンモニウムをレゾール合成用触媒として用いた以外は、実施例 6 と同様に行った。 結果を嵌 3 に示す。

<比較例5>

トリエチルアミンの代わりに50%NaOH水 溶液をレゾールの合成用触媒として用いる以外は、 実施例6と同様に行い、第4発明の1比較例であ る電気二重層キャパシタを製造した。

結果を表3に示す。

-43-

実施例 1 に準じ分極性電極 築電体 セパレータとをゴム環状体で固着した。

次にケース内に20重量%のKOH水溶液からなる電解液を注入後、ケースを1Torrの減圧下に5分間放置して、電解液を活性炭素多孔体に含浸させた。ケースを密封して、第5の発明の1 実施例である電気二重層キャパシクを製造した。 (性能試験)

以上の方法で得たキャパシタの静電容量 C a (F/g)、 1 V - 2 時間充電後 5 0 C で 1 0 0 0 h r 放置後の静配容量 C b (F/g) と C a とから C d (%) = (C a - C b) / C a × 1 0 0 で計算される自己放電率 C d (%) を測定した。 結果を表 4 に示す。

<実施例9>

実施例 8 においてレゾールの合成用触媒として、 K O H の代わりに N a O H を用い、かつ電解液と して、 2 O 重量 % N a C l 水溶液を用いた以外は 実施例 l と同様に行った。 結果を炎 4 に示す。

<実施例10>

表 3

例	火桶到6	实施到7	北較例5
レゾール合成触媒	トリエチルアミン	ин, он	NaOH
金属含有量 (ppm)	680	190	5600
かび谷丘Ca (F/g)	5 1	5 4	. 41
自己放征率(%)	5	1	2 6

上記の結果から、アンモニアまたはアミン系塩 基性触媒を用いて合成されたレゾールを発泡、炭 化、賦活した活性炭素多孔体を用いた電気二重層 キャパシタの場合、脊電容量が格段に高まり、自 己放電率は極めて小さくなることが分かった。

<実施例8>

トリエチルアミンの代わりにKOHを用いた以外は実施例6と同様にして活性炭素多孔体仮を得な。

(キャパシタの製造)

-44-

実施例 8 において、 活性炭素多孔体板を製造後 該活性炭素多孔体を 1 NのHC 1 水溶液中に 1 h r 浸漬し、 その後、 更に流動するイオン交換水 で充分に洗浄後、 乾燥して、 活性炭素多孔体中に 残存するアルカリ金属を除去した。

この活性炭素多孔体を分極性電極として用い、 電解液として、 1 M / リットルのテトラエチルア ンモニウムパークロレートを電解質として含むプロピレンカーボネート用いる以外は実施例8 と同様にして、 第 5 の発明の1 実施例である電気二重 層キャパシタを得た

この電気二重層キャパシタに 3 V の電圧を負荷 する以外は実施例 8 と同様にして、電気二重層キャパシタの性能を評価した。

結果を表4に示す。

< 比較例 6 >

レゾールの合成触媒としてトリエチルアミン3 0gを用いる以外は、実施例8と同様にして、第 5の発明の1比較例である電気二重層キャパシタ を製造し、性能を評価した。 結果を表4に示す。

<比較例7>

レゾールの合成触媒としてCa (OH) 2 3 0 gを用いた以外は実施例8と同様に行った。 結果を表4に示す。 長1

49 1	実施列8	実施例9	実施例10	比较例6	北級學。7
リブール 合成 触媒	КОН	НОви	кон	ドルチャン	Ca (OH):
酸処理	ML	無し	有り	無し	無し
金属 残存品 (ppm)	5000	5600	830	680	10400
加州位	КОН	NaCl	プ"ロヒ"レン カーネ*ネート	кон	КОН
Ca (F/g)	6 2	5 9	5 4	4 9	3 5
(%)	2	6	2	3	38

上記の結果から、 電解液としてアルカリ金属水 酸化物、 もしくはアルカリ金属塩の水溶液を用い た場合、アルカリ金属系塩粘性触媒を用いて合成 されたレゾールを発泡 炭化 賦活した活性炭素 多孔体を分板性電板に用いると静電容量が高まり、 自己放電率も極めて小さくなることが分かった。

4. 図面の簡単な説明

第1図は缸気二重局キャパシタの概念を示す図 である。

1・・セパレータ

2. 3 · · 分極性電極

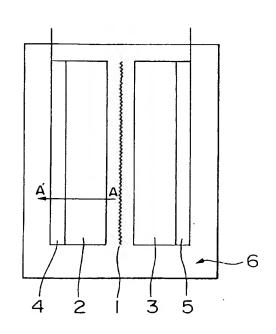
1. 5 · · 集電体 6 · · 電解液

出願人 三井石油化学工業株式会社

代理人 弁理士 佐藤

> 遂山 処

-47-



第

手続補正書(自発)

特許庁長官

平成2年特許頭第304899号

1. 事件の表示 2. 発明の名称

電気二重層キャパシタ

3. 補正をする者

母件との関係

符許出願人

住 所 東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 5 号

名 称 (588)三井石油化学工業株式会社

4. 代 理 人

〒103 東京都中央区東日本橋 3 丁目 6 番 1 8 号

ハニー畑留ビル

適

電話 03(3668)6571(代)

(8924)

弁理士 遼 山 5. 補正の対象

明細杏の「発明の詳細な説明」の欄

- 6. 補正の内容
- (1) 明細音第3 1 頁 1 0 行目に「c m;」とあるのを「c m³」と袖 正する。
- (2) 明細各第31頁16行目に「N2」とあるのを「N2」と補正す
- (3) 明細香第32頁2行目に「20μ、縦横方向に17μ」とある のを「50μ、縦横方向に20μ」と補正する。
- (4) 明細書第34頁1行目に「cm3」とあるのを「cm³」と補正 する。
- (5) 明細舎第37頁6行目に「N2」とあるのを「N₂」と補正する。 所(s) 明細音第37頁14行目に「c m3」とあるのを「c m³」と補

補正する。

- (7) 明細御第37頁15行目に「m2」とあるのを「m²」と補正す
- (8) 明細書第39頁10行目、11行目、及び13行目に「cm3」 とあるのを、いずれも「cm³」と補正する。
- (9) 明細書第40頁下から、4行日、3行目に「嵩密度の高い側 に集電体を設けて分極性電極とし」とあるのを、いずれも「分 極性電極の嵩密度の高い側に集電体を設け」と補正する。